

日本国特許庁

19.11.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年12月28日

REC'D 14 JAN 2000

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第372258号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

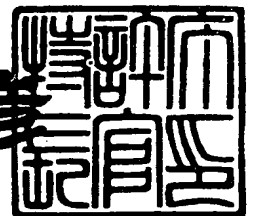
大阪瓦斯株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3089711

【書類名】 特許願

【整理番号】 3968JP

【提出日】 平成10年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明の名称】 非黒鉛質カーボンナノチューブ

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 松井 久次

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 西田 亮一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 西野 仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 山口 千春

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 中岡 春雪

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

式会社内

【氏名】 竹崎 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 佐々木 克宏

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【弁理士】

【氏名又は名称】 大月 伸介

【選任した代理人】

【識別番号】 100109427

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 活人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707382

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非黒鉛質カーボンナノチューブ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非黒鉛質構造からなるカーボンナノチューブ。

【請求項2】 直径が100nm以下である請求項1に記載のカーボンナノチューブ。

【請求項3】 長さが直径の2倍以上である請求項1または2に記載のカーボンナノチューブ。

【請求項4】 直線状の形態を有する請求項1～3のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。

【請求項5】 先端がフラットな構造を持つ請求項1～4のいずれかに記載のカーボンナノチューブ

【請求項6】 基板、粒子あるいは多孔質体上に形成された請求項1～5のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非黒鉛質のカーボンナノチューブあるいはこれらを含む炭素材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、カーボンナノチューブ（以下単に「ナノチューブ」ということがある）は、グラファイトなどの炭素材料を原料として用い、触媒金属の存在下にカーボンアーク法、スパッタ法、レーザー光照射法などの気相法により合成されている。これらの方法では、黒鉛質構造を持ったカーボンナノチューブが主に生成する。その構造の一例は、黒鉛質コアが不規則な熱分解炭素によって包囲された構造を持つ炭素フィラメントである（Oberlin、Endo、Koyama、Carbon 14、133(1976)）。また、外部領域が黒鉛質で、内部コアが不規則な炭素原子からなる炭素フィブリルは、特公平3-64606号公報、特公平3-77288公報などに記載されている。しかしながら、ナノチューブをガス吸蔵材、摺動材、耐摩耗材などの用途に

適用する場合には、その構造は、非黒鉛質であることが好ましく、非黒鉛質ナノチューブの開発が期待されている。

【0003】

すなわち、カーボンナノチューブは、その毛細管現象により水素ガスを高密度に吸い上げることは、すでに明らかにされている (A.C.Dillon et al: Nature, 386, 377(1997))。

【0004】

この様な優れたガス吸蔵性能をさらに改善するためには、細孔が高度に制御されており、ガス吸着によるカーボンナノチューブの伸縮を吸収できるとともに、層間にもガスの吸着が可能である非黒鉛質構造を持ったカーボンナノチューブが好適である。

【0005】

さらに、非黒鉛質構造カーボンチューブが直線状の形態を有していれば、材料の高密度化、材料内のガス拡散に有利である。

【0006】

また、非黒鉛質構造カーボンチューブの先端がフラットであるならば、先端での構造上のひずみが比較的大きく、カーボンナノチューブ先端を開放する上で有利である。

【0007】

さらにまた、摺動特性、耐摩耗特性などの点でも、外部からの力を吸収できるような伸縮性乃至弾力性のある非黒鉛質構造を持ったカーボンナノチューブが有用である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、非黒鉛質構造を持つカーボンナノチューブとその製造技術を提供することを主な目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、研究を進めた結果、反応性の $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素

材料および高分子物質（ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのハロゲン化物を含む）に金属塩を分散させた材料を原料として、ガス吸蔵材、摺動材、耐摩耗材料などの用途に特に適した非黒鉛質構造を持つカーボンナノチューブを形成させる新たな技術を完成するにいたった。

【0010】

すなわち、本発明は、下記のカーボンナノチューブを提供するものである。

1. 非黒鉛質構造からなるカーボンナノチューブ。
2. 直径が100nm以下である上記項1に記載のカーボンナノチューブ。
3. 長さが直径の2倍以上である上記項1または2に記載のカーボンナノチューブ。
4. 直線状の形態を有する上記項1～3のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。
5. 先端がフラットな構造を持つ上記項1～4のいずれかに記載のカーボンナノチューブ
6. 基板、粒子あるいは多孔質体上に形成された上記項1～5のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明においては、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料および高分子物質（PTFEなどのハロゲン化物を含む）に金属塩を分散させた材料を加熱することにより、或いは光、電子線、イオンビーム、プラズマ、X線の少なくとも1種を照射することにより、あるいは加熱処理と照射処理に供することにより非黒鉛質構造のカーボンナノチューブを形成させる。この様な非黒鉛質構造のカーボンナノチューブは、基板、粒子および多孔質体上に形成させることもできる。

【0012】

ポリインおよびその合成法は、公知である（特開平3-44582号公報、特開昭63-199726号公報など参照）。また、ポリインの応用についても、光画像書き込み素子への応用（特開平5-30252号公報）、電子写真感光体への応用（特開平7-181709号公報）、アルカリ蓄電池用ニッケル正極板への応用（特開平2-33853号

公報)、電池正極物質への応用(特開昭56-71277号公報)、液晶配向膜への応用(特開平2-33127号公報)、導電性樹脂混合物への応用(特開平4-234459号公報)などの多くの提案がされている。しかしながら、ポリインを原料としてカーボンナノチューブを合成する試みは、従来なされていないし、当然のことながら、非黒鉛質構造のカーボンナノチューブが合成できることは全く新規な発見である。

【0013】

本発明においては、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料および高分子物質(PTFEなどのハロゲン化物を含む)に金属塩を分散させた材料をプリカーサーとして、これを加熱することにより、或いは光、電子線、イオンビーム、プラズマ、X線の少なくとも1種を照射することにより、あるいは加熱処理と照射処理とに供することにより、非黒鉛質構造のナノチューブあるいは非黒鉛質構造のナノチューブの薄膜を得る。

【0014】

本発明においては、「 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料」とは、ポリインおよびキュムレンの一方からなる材料、 $-C\equiv C-$ および $=C=$ の一方からなる材料、ポリインおよびキュムレンの少なくとも一方を一部に含有する材料、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 結合の少なくとも一方を一部に含む材料などを包含する。また、上記材料に金属塩および金属を分散含有する材料も包含する。

【0015】

高分子物質に金属塩を分散させた材料とは、PTFEなどのハロゲン化物を含む。また、金属塩としては、 $MgCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $LiCl$ などの第I族、第II族、遷移金属の塩を示し、分散方法は、特に限定されない。

【0016】

「非黒鉛質構造」とは、規則的に配列した炭素原子の連続的な炭素層からなる黒鉛質構造ではなく、比較的不規則な炭素層からなる黒鉛質構造を意味する。代表的な分析手法である透過型電子顕微鏡による像からは、本発明による非黒鉛質構造のナノチューブは、炭素層のカーボンナノチューブ軸に沿った長さがカーボンナノチューブ直径の2倍より小さいものと規定できる。

【0017】

本発明で使用する原料である「 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料」とその合成方法は、いずれも公知である。例えば、反応性の三重結合を持つポリインについては、特開平3-44582号公報、特開平63-199726号公報、M.Kijima et al, Synthetic Metals, 86(1997), 2279などに開示されている。

【0018】

また、ポリインを含有する炭素材料については、J.Kansther et al, Macromolecules, 28(1975); L.Kavan et al, "Carbon", 32(1994), 1533などに開示されている。

【0019】

さらに、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料についても、同様に上記の文献類に記載されている。

【0020】

カーボンナノチューブの合成に際しては、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料および高分子物質（PTFEなどのハロゲン化物を含む）に金属塩を分散させた材料を加熱処理することにより、或いは光、電子線、イオンビーム、プラズマ、X線の少なくとも1種を照射処理することにより、あるいは加熱処理と照射処理とに供することにより、非黒鉛質のナノチューブあるいはこれらの薄膜を得ることができる。加熱処理と照射処理とを併用する場合には、照射と同時にあるいは照射の前後に加熱を行っても良い。

【0021】

本発明による非黒鉛質のカーボンナノチューブは、直径が100nm以下(好ましくは0.5~50nm程度、より好ましくは0.5~30nm程度)であり、長さが2~1000nm程度(より好ましくは2~100nm程度)である。

【0022】

また、本発明による非黒鉛質のカーボンナノチューブは、直線状であって、チューブ相互の絡まりがないという特異な形状を有している。これは、公知のカーボンナノチューブでは見られないものである。

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、以下のような顕著な効果が達成できる。

(1) $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料および高分子物質（PTFEなどのハロゲン化物を含む）に金属塩を分散させた材料を原料として用いることにより、従来技術とは異なる機構でカーボンナノチューブが合成されるので、従来知られていなかった非黒鉛質のカーボンナノチューブが得られる。

(2) この様なカーボンナノチューブは、理論的に予測される機械的物性および化学的特性を発揮する。

(3) 得られた非黒鉛質のカーボンナノチューブは、直線状のものが得られるとともに、プリカーサーの表面に形成させることができるので、基板上に薄膜化することができる。

(4) 得られた非黒鉛質のカーボンナノチューブ含有材料は、特に水素吸蔵材料、弾力性に優れた摺動材、摩耗材などとして有用である。

【0024】

【実施例】

以下に参考例および実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

参考例 1

PTFEフィルム（10mmx10mmx0.03mm）を電解還元および化学還元することにより、その表面層に $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料を形成させた。

(1) 電解還元は、2電極法（陽極：マグネシウム、陰極：ステンレス鋼）により、溶媒として指示塩を溶解したテトラヒドロフラン溶液（LiCl：0.8g、FeCl：0.48g、THF：30ml）を用いた。陽極および陰極を設置したフラスコ内にPTFEフィルム10枚を溶媒とともに仕込み、攪拌しながら、アルゴン雰囲気下、0℃で15時間電解還元した。反応中陽極－陰極間に25Vの電位を印加した。反応終了後、PTFEフィルムをTHFを用いて洗浄し、次いで真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下で保存した。

【0025】

横断面のTEM観察の結果、フィルム表面から10μmまでの層が還元されて炭素材

料化されており、ラマンスペクトルには、 $C\equiv C$ に帰属される 2100cm^{-1} ならびに $C=C$ に帰属される 1500cm^{-1} のバンドが観測された。この観測結果から、得られた材料は、PTFE表面が炭素材料化され、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む材料となっていることが明らかである。

(2)化学還元は、三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコ（以下反応器という）に粒状のMg10.0g、無水塩化リチウム(LiCl)2.66g、無水塩化第一鉄(FeCl_2)1.60gおよびPTFEフィルム(8mm×8mm×50 μm)20枚(合計重量約0.2g)ならびにスターラーチップを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して、原料を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチンで乾燥したTHF44mlを加え、室温でマグネチックスターラーにより約3時間攪拌した。

【0026】

攪拌終了後、反応物中から黒色に変色し、カーボン状となったPTFEフィルムを回収し、乾燥THF20mlで2回洗浄し、真空乾燥した。横断面のTEM観察の結果、フィルム表面から10 μm までの層が還元されて炭素材料化されており、ラマン分光測定装置を用いて分析すると、PTFEフィルムには見られなかった $C=C$ 由来のピーク(1500cm^{-1})と $C\equiv C$ 由来のピーク(2100cm^{-1})が、明瞭に観測された。

【0027】

以下の実施例は、特に明記しない限り、両方のサンプルについて実施した。

実施例 1

参考例1で得られた炭素化材料をエポキシ樹脂に包埋し、ミクロトームで60nm厚さにカットして、透過型電子顕微鏡(TEM:Hitachi H7100)用試料を作製した。TEM装置において減圧下(10^{-5}Torr)にサンプルホルダー(Hitachi H8101)により800℃に加熱しつつ、加速電圧100KV($1000\text{C}/\text{cm}^2$)で試料に対し10分間電子線を照射して、経時変化を観察したところ、炭素化された層の表面からカーボンナノチューブの形成が確認された。

【0028】

TEMによる観察から、炭素層のカーボンナノチューブ軸に沿った長さがカーボンナノチューブ直径の2倍より小さいことを確認した。

【0029】

また、得られたカーボンナノチューブは、直線状を呈しており、チューブ相互の絡まり合いは見られなかった。

【0030】

この結果から、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料に電子線を照射することにより、原料表面に非黒鉛質構造のナノチューブが形成されることが明らかである。

比較例1

電解還元あるいは化学還元しないPTFEフィルムを用いて、実施例1と同様にして、電子線照射し、経時変化を観察したところ、PTFEは、分解/揮発して、何も残らなかった。このことから、PTFEを直接プラズマ励起しても、カーボンナノチューブが形成されないことが明らかである。

比較例2

マダガスカル産天然グラファイトをプレス成型し、実施例1と同様にして電子線照射し、経時変化を観察したところ、なんら変化はなく、ナノチューブの形成は認められなかった。

比較例3

気相で合成した炭素クラスタをプレス成型した。この炭素クラスタは、グラファイト電極を用いるカーボンアークにより作製したものであり、直径10nm以下で、内部にグラファイトのラメラ状の構造を残しており、構造的にはオニオンライクカーボンと呼ばれているものに近く、フラレンの構造は有していなかった。

【0031】

この試料に対し、実施例1と同様にして電子線照射し、経時変化を観察したところ、なんら変化はなく、ナノチューブの形成は認められなかった。

【0032】

実施例1に示す結果と比較例1、2および3に示す結果との対比から明らかな様に、電子線照射により炭素材料表面に非黒鉛質構造のナノチューブが形成される現象は、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 構造を有する材料において特異的に認められるものである。

実施例 2～34

参考例 1 と同様にして PTFE フィルムの表面を炭化し、洗浄したフィルム状試料を以下の条件でレーザー光照射処理を施し、非黒鉛質構造のカーボンナノチューブを得た。

【0033】

各実施例におけるレーザー光照射条件を下記表 1 に示す。

【0034】

【表 1】

| 実施例 | 照射波長 (nm) | パワー密度 (mJ/cm ²) | 周波数 (Hz) | 時間 (分) | 温度 (℃) | 気体種 | 圧力 (Pa) |
|-----|--------------|--------------------------------|-------------|-----------|-----------|----------------|--------------------|
| 2 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | N ₂ | 2×10 ⁻² |
| 3 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | N ₂ | 5×10 ⁴ |
| 4 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | N ₂ | 1×10 ⁵ |
| 5 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | He | 2×10 ⁻² |
| 6 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | He | 1×10 ⁵ |
| 7 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | He | 1×10 ⁵ |
| 8 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | Ar | 2×10 ⁻² |
| 9 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | Ar | 5×10 ⁴ |
| 10 | 193 | 20 | 1 | 30 | 800 | Ar | 1×10 ⁵ |
| 11 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | N ₂ | 2×10 ⁻² |
| 12 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | N ₂ | 5×10 ⁴ |
| 13 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | N ₂ | 1×10 ⁵ |
| 14 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | He | 2×10 ⁻² |
| 15 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | He | 5×10 ⁴ |
| 16 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | He | 1×10 ⁵ |
| 17 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | Ar | 2×10 ⁻² |
| 18 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | Ar | 5×10 ⁴ |
| 19 | 248 | 20 | 1 | 30 | 800 | Ar | 1×10 ⁵ |
| 20 | 248 | 20 | 1 | 30 | 650 | He | 2×10 ⁻² |
| 21 | 248 | 20 | 1 | 30 | 650 | He | 5×10 ⁴ |
| 22 | 248 | 20 | 1 | 30 | 650 | He | 1×10 ⁵ |
| 23 | 248 | 20 | 1 | 30 | 900 | He | 2×10 ⁻² |
| 24 | 248 | 20 | 1 | 30 | 900 | He | 5×10 ⁴ |
| 25 | 248 | 20 | 1 | 30 | 900 | He | 1×10 ⁵ |
| 26 | 248 | 20 | 1 | 30 | 1000 | He | 2×10 ⁻² |
| 27 | 248 | 20 | 1 | 30 | 1000 | He | 5×10 ⁴ |
| 28 | 248 | 20 | 1 | 30 | 1000 | He | 1×10 ⁵ |
| 29 | 532 | 15 | 1 | 30 | 800 | He | 2×10 ⁻² |
| 30 | 532 | 15 | 1 | 30 | 800 | He | 5×10 ⁴ |
| 31 | 532 | 15 | 1 | 30 | 800 | He | 1×10 ⁵ |
| 32 | 1064 | 15 | 1 | 30 | 800 | He | 2×10 ⁻² |
| 33 | 1064 | 15 | 1 | 30 | 800 | He | 5×10 ⁴ |
| 34 | 1064 | 15 | 1 | 30 | 800 | He | 1×10 ⁵ |

【0035】

TEMによる観察から、各実施例により得られたカーボンナノチューブにおいて、炭素層のカーボンナノチューブ軸に沿った長さがカーボンナノチューブ直径の2倍より小さいことを確認した。

【0036】

また、各実施例により得られたカーボンナノチューブは、直線状を呈しており、チューブ相互の絡まり合いは見られなかった。

実施例 35～37

参考例 1 と同様にして試料を調製し、次いでキセノンランプ照射下にヘリウム圧 $6.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ の雰囲気中で 650°C 、 800°C または 1000°C で処理を施すことにより、実施例 2～34 と同様の非黒鉛質構造のカーボンナノチューブを得た。

実施例 38～40

参考例 1 と同様にして試料を調製し、ヘリウム圧 $6.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ の雰囲気中、窒素圧 $6.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ の雰囲気中あるいはアルゴン圧 $6.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ の雰囲気中で、それぞれタングステンランプ照射による加熱方式で、試料温度を 650°C に 30 分間保持することにより、実施例 2～34 と同様の非黒鉛質構造のカーボンナノチューブを得た。

実施例 41～43

参考例 1 と同様にして PTFE フィルム上に厚さ $10 \mu\text{m}$ の $-\text{C}\equiv\text{C}-$ あるいは $=\text{C}=$ 構造を有する材料を調製した後、これを表 2 に示す条件下に熱処理した。

【0037】

【表 2】

| 実施例 | 温度($^\circ\text{C}$) | 圧力(Pa) | 雰囲気 |
|-----|------------------------|--------|-----|
| 41 | 600 | 3.5 | He |
| 42 | 800 | 3.5 | He |
| 43 | 1100 | 3.5 | He |

【0038】

TEM 観察の結果、いずれの熱処理条件下においても、非黒鉛質構造のカーボンナノチューブが、炭素材料試料表面から成長していることが確認された。

実施例 44

参考例 1 と同様にして得た炭素化材料をプラズマ励起することにより、非黒鉛質構造のカーボンナノチューブが形成されたことが確認された。なお、プラズマ励起条件は、雰囲気 = Ar、内圧 = 0.01 Torr 、投入電力 = 300 W 、Rf 周波数 = 13.56 MHz とした。

【0039】

この結果から、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ を含む炭素材料に対しプラズマを照射することにより、原料表面に非黒鉛質構造のナノチューブが形成されることが明らかである。

実施例45～46

参考例1と同様にして調製したPTFEフィルム上に厚さ $10\mu m$ の $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 構造を有する材料試料を表3に示す条件下にプラズマ励起した。

【0040】

TEM観察の結果、いずれの条件下においても、非黒鉛質構造のカーボンナノチューブが、炭素材料試料表面から成長していることが確認された。

【0041】

【表3】

| 実施例 | 雰囲気 | 内圧(Torr) | 投入電力(W) | Rf周波数(MHz) |
|-----|-----|----------|---------|------------|
| 45 | Ar | 0.1 | 400 | 13.56 |
| 46 | He | 0.3 | 400 | 13.56 |

【0042】

実施例47

参考例1と同様にして調製したPTFEフィルム上に厚さ $10\mu m$ の $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 構造を有する材料試料に対し、減圧下(5×10^{-4} torr)に $800^{\circ}C$ でX線(Cu K α 1)を1分間照射した。

【0043】

TEM観察の結果、非黒鉛質構造のカーボンナノチューブが炭素材料試料表面から成長していることが確認された。

実施例48

PTFEフィルム(10mg)上に $MgCl_2$ 6水和物(10mg)を分散させた後、熱処理した。

【0044】

TEM観察の結果、非黒鉛化構造のカーボンナノチューブが炭素材料試料表面から成長していることが確認された。

実施例 49

PTFEフィルム(10mg)上に $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水和物(10mg)を分散させた後、熱処理した。TEM観察の結果、非黒鉛化構造のカーボンナノチューブが炭素材料試料表面から成長していることが確認された。

実施例 50

PTFEフィルム(10mg)上に $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水和物と LiCl との2:1混合物(10mg)を分散させた後、熱処理した。

【0045】

TEM観察の結果、非黒鉛化構造のカーボンナノチューブが炭素材料試料表面から成長していることが確認された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非黒鉛質構造を持つカーボンナノチューブとその製造技術を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 非黒鉛質構造からなるカーボンナノチューブ。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000284]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月 8日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
| 氏 名 | 大阪瓦斯株式会社 |

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

19.11.99

4
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

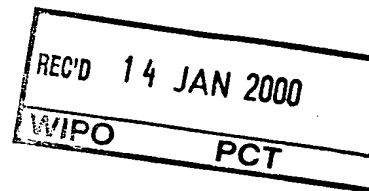
1999年 6月 7日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第159178号

出 願 人
Applicant (s):

大阪瓦斯株式会社

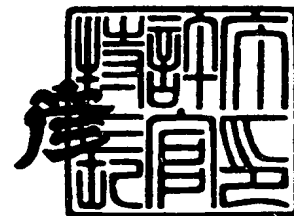


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3089757

【書類名】 特許願

【整理番号】 8E9JP

【提出日】 平成11年 6月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 西野 仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 中岡 春雪

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 竹崎 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 西田 亮一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 山口 千春

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 佐々木 克宏

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707382

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アモルファスナノスケールカーボン繊維およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属粉および／または金属塩からなる触媒の存在下に、分解温度が 400～900℃である熱分解性樹脂を励起処理することを特徴とするアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

【請求項 2】 金属粉および／または金属塩からなる触媒が、アルカリ土類金属、鉄、コバルト、ニッケルおよびその塩の少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

【請求項 3】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で 600～3000℃の温度域での加熱処理により行う請求項 1 または 2 に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

【請求項 4】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で 600～3000℃の温度域での光照射処理により行う請求項 1 または 2 に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

【請求項 5】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で 600～3000℃の温度域でのプラズマ処理により行う請求項 1 または 2 に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

【請求項 6】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で 600～3000℃の温度域での電子線照射処理により行う請求項 1 または 2 に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

【請求項 7】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で 600～3000℃の温度域でのイオンビーム照射処理により行う請求項 1 または 2 に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の

製造方法。

【請求項 8】カーボン含有量が90重量%以上であり、カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1~1000nmであるアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維。

【請求項 9】アモルファス状炭素部分が95%以上である請求項 8に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維。

【請求項 10】全体がアモルファス状炭素からなる請求項 8に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維。

【請求項 11】直線状の形態を有する請求項 8~10のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーบอนを主骨格とし、その直径が0.1~1000nmの繊維形状を有するアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、炭素繊維は、ピッチあるいはポリアクリロニトリルを原料として使用して、原料の主鎖骨格を保持しつつ、繊維を形成させることにより、製造されており、ナノスケールオーダーの分子を制御したものは得られていない。

【0003】

近年脚光を浴びているカーボンナノチューブ(以下「CNT」という)は、一応分子単位での制御が行われた繊維とみなすことができる。しかしながら、CNTは、金属触媒の存在下にグラファイトなどの炭素材料を原料として、カーボンアーク法、スパッタ法、レーザー光照射法などの手法により、製造されているので、分子の直線性あるいは直径、長さなどの形状因子を制御することは、困難である。

【0004】

さらに、鉄などの触媒の存在下にアセチレンなどの気体炭化水素を原料としてCNTを製造することも試みられているが、この場合にも、分子の直線性あるいは直径、長さなどを制御することは、実際上不可能である。

【0005】

すなわち、これらの方法では、いずれの場合においても、原料を気相の活性炭素状態に励起させた後、再結合の過程でCNTを形成させているので、原料供給量などの各種の反応パラメータを制御することが極めて困難であり、結果として、形状にばらつきの多いCNTしか得られていない。

【0006】

さらに、これらの従来法では、黒鉛化生成物中に副反応物としてのアモルファスカーボンなどが混在するので、収率が低く、量産には適していない。また、CNTの応用範囲を広げるアモルファス状CNTは、得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、直線状で形状の安定したナノスケールオーダーのカーボン繊維を高純度かつ高収率で、さらに高い量産性で工業的に製造しうる新しい方法を提供することを主な目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の如き従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、金属粉および／または金属塩からなる触媒の存在下に、特定の温度で分解する熱分解性樹脂を励起状態におく場合には、特異な構造を有する非黒鉛質のカーボン繊維を、高純度かつ高収率で、さらに高い量産性で製造し得ることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は、アモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料とその製造方法を提供するものである。

1. 金属粉および／または金属塩からなる触媒の存在下に、分解温度が400～900℃である熱分解性樹脂を励起処理することを特徴とするアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方

法。

2. 金属粉および／または金属塩からなる触媒が、アルカリ土類金属、鉄、コバルト、ニッケルおよびその塩の少なくとも1種である上記項1に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

3. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で600～3000℃の温度域での加熱処理により行う上記項1または2に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

4. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で600～3000℃の温度域での光照射処理により行う上記項1または2に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

5. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で600～3000℃の温度域でのプラズマ処理により行う上記項1または2に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

6. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で600～3000℃の温度域での電子線照射処理により行う上記項1または2に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

7. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で600～3000℃の温度域でのイオンビーム照射処理により行う上記項1または2に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法。

8. カーボン含有量が90重量%以上であり、カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1～1000nmであるアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料。

9. アモルファス状炭素部分が95%以上である上記項8に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維。

10. 全体がアモルファス状炭素からなる上記項8に記載のアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料。

11. 直線状の形態を有する上記項8～10のいずれかに記載のアモルファスナノ

スケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明においては、出発原料として使用する熱分解性樹脂としては、その分解温度が300～900℃程度である限り、特に限定されない。より具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン(PE)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリイミド、ポリアクリロニトリルなどが例示される。これらの熱分解性樹脂の中では、PTFE、PE、PVA、ポリアクリロニトリルなどがより好ましい。

【0011】

出発原料としての熱分解性樹脂の形状は、フィルム状乃至シート状、粉末状、塊状などの任意の形状であって良い。例えば、基板上に薄膜化ナノスケールカーボン繊維を形成させた炭素材料を得る場合には、基板上に熱分解性樹脂を塗布あるいは載置した状態で、適切な条件下に励起処理すれば良い。

【0012】

熱分解性樹脂の励起処理時に使用する触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル、マグネシウムなどの金属；これら金属のハロゲン化物、錯体などの金属塩が例示される。これらの中では、鉄の塩化物がより好ましい。触媒の粒径は、特に限定されないが、通常5μm以下であり、より好ましくは100μm以下である。

【0013】

原料熱分解性樹脂の励起は、不活性雰囲気下(Ar、He、N₂などの不活性ガス雰囲気中；大気圧未満の減圧下、より好ましくは400torr以下程度の減圧下：不活性ガスを存在させた減圧状態など)に、触媒を原料に接触させた状態(例えば、原料フィルム乃至シート表面に触媒粒子を付与する、原料粉末と触媒粒子とを混合するなど)で、行う。原料熱分解性樹脂に対する触媒の使用量は、原料の形状および種類、触媒の種類および粒径などにより、大幅に変わりうるが、通常原料重量を基準として、10～1/1000倍量程度、より好ましくは1/10～1/50倍量程度である。

【0014】

原料熱分解樹脂の励起は、加熱処理、光照射処理、プラズマ処理などの種々の手段で行うことが出来る。

【0015】

加熱処理による励起は、原料を3000℃以下、好ましくは500～1500℃程度、より好ましくは600～900℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。

【0016】

光照射処理による励起は、原料を600～3000℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。光照射に際しては、通常波長1200nm以下程度、より好ましくは150～1200nm程度のレーザー光を使用する。レーザー光の種類は、通常使用されているものが使用でき、特に制限されるものではないが、例えば、Nd:YAGレーザー、Ti:Saレーザー、Dyeレーザー、Dye+SHGレーザー、Ar⁺レーザー、Kr⁺レーザーなどが挙げられる。

【0017】

プラズマ処理による励起は、原料を600～900℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。プラズマ照射に際しては、特に制限されるものではないが、例えば、原材料を不活性ガス雰囲気下あるいは還元性ガス雰囲気下におき、これを高エネルギー状態のプラズマ流体に接触させることにより、目的とする生成物を得ることができる。プラズマ流体を得るためには、電磁氣的な励起源を使用する。プラズマ発生の条件は、気体の種類、気体圧力、励起電圧、励起電流、励起電源周波数、電極形状などに応じて、適宜選択することができる。

【0018】

プラズマ法において使用する気体に関しては、その特性によりプラズマ状態を形成し難いものもあるが、この様な場合にも、励起電磁気の投入量を増加させることにより、プラズマ状態を形成することは可能である。本発明のプラズマ法において使用する気体としては、Ar、He、Kr、N₂などの不活性ガス、水素などの還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスなどが例示される。これらの気体中では、Ar、Heなどがより好ましい。

【0019】

プラズマ法における気体圧力は、投入する励起電磁気量との関連で選択する必

要がある。すなわち、気体圧力が高い程、気体分子数が多くなり、個々の気体分子を励起するための必要エネルギーも大きくなるので、大きな励起電磁気量が必要となる。例えば、気体圧力が10気圧以上の条件下においても、プラズマを発生させることは可能であるが、大電力電源が必要となり、設備コストが著しく高くなる。また、励起電圧および励起電流が高い程、多くのプラズマ粒子を発生させることができるが、投入する電気エネルギーが高すぎる場合あるいは圧力が低すぎる場合には、気体への電磁エネルギーの伝達が円滑に行われ難くなって、電極間での放電が起こり、十分なプラズマ粒子が発生しなくなる。一方、気体圧力が低い場合には、比較的小さな投入電磁気量でプラズマが発生するが、圧力が低すぎる場合には、十分な量のプラズマが得られなくなる。これらの諸要因を考慮して、本発明においては、プラズマ発生時の気体圧力は、 10^{-2} torr～大気圧以下の範囲とすることが好ましい。

【0020】

プラズマを発生させるための電磁気は、直流および交流のどちらであっても良く、電極の材質、形状などは、投入される電磁気の形態に応じて選択される。交流としては、50～60Hz程度、1～10kHz程度の低周波および10～数GHz程度の高周波などが通常使用される。工業的な高周波としては、13.56MHz、40MHz、915MHz、2.45GHzなどが一般的に使用される。電極材料としては、ステンレス鋼、アルミニウムおよびその合金、普通鋼などが通常使用され、その形状は、容量結合型、平行平板型、ホローカソードタイプ、コイル状などから選択される。

【0021】

低コストで簡便にプラズマを発生させる方法の一例として、Ar、He、Kr、 N_2 などの不活性ガス、水素などの還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスを 1×10^{-3} ～数百 torrの減圧状態とし、13.56MHzの高周波電源を使用して数百Wの電力をコイル状電極に投入することにより、所望のプラズマを形成させることができる。

【0022】

原料に対し電子線照射処理を行う場合には、原料を600～3000℃程度の温度域に維持しつつ、通常 10^{-2} ～ 10^{-7} torr程度(より好ましくは 10^{-3} ～ 10^{-5} torr程度)の減圧下に、加速電圧1～2000kV程度(より好ましくは50～1000kV程度)で行う。

【0023】

イオンビーム照射を行う場合には、原料を減圧チェンバー(通常 $10^0 \sim 10^{-7}$ torr程度、より好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-5}$ torr程度に減圧)内に配置し、電離させたHeイオンあるいはArイオンを用いて、加速電圧100V \sim 10kV程度(より好ましくは200V \sim 1kV程度)およびイオン電流0.01 \sim 100mA/cm²程度(より好ましくは0.1 \sim 10mA/cm²程度)の条件下に行う。

【0024】

本発明によるアモルファスナノスケールカーボン繊維は、非黒鉛質構造(グラファイト;これは、CNTに比して結晶性が低い)を有する部分が95%以上を占め、中空直線状であり、細孔が高度に制御されており、伸縮性にも優れている。その先端は、キャップを有している場合と、キャップを有していない場合とがある。

【0025】

本発明によるアモルファスナノスケールカーボン繊維は、CNTと一部共通する性質を有するが、本質的に異なる新たな材料であると考えられる。CNTは、その毛細管現象により、水素ガスを高密度に吸い上げることが知られている(A.C.Dillon et al; Nature 386, 377(1997))。本発明によるアモルファスナノスケールカーボン繊維は、直線状で細孔が高度に制御されているとともに、中空部内へのガスの物理吸着による材料の伸縮を吸収して、高度の耐久性を発揮するという特異な性質を発揮するので、ガス吸蔵材として有用である。特に、本発明材料は、分子単位で細孔制御を行うことができるので、特定化合物の選択的な吸着/吸蔵を行ったり、あるいは分子篩としての使用も可能である。

【0026】

さらに、本発明によるアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはこれを含む炭素材料は、外部からの力を吸収できる伸縮性を有しているので、摺動材料、摩擦材料などとしても、有用である。

【0027】

さらにまた、繊維が中空直線状であることは、材料の高密度化を可能とし、材料内でのガス拡散に好適である。その先端がフラットであることは、先端での構造上のひずみが比較的大きく、アモルファスナノスケールカーボン繊維先端の絡

まりを抑制するために、有利である。

【0028】

また、本発明によるアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはこれを含む炭素材料をリチウム二次電池の負極材料として使用する場合には、大きな容量を発揮するものと予測される。

【0029】

本発明によるアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはこれを含む炭素材料は、半導体材料、半導体フィブリル、電子放出材料などとしても、有用である。

【0030】

本発明により従来の炭素繊維あるいはCNTとは異なった炭素材料が形成される理由は、未だ十分に解明されていないが、原料として熱分解性の有機繊維(高分子)を使用するので、原料の分解温度が炭素源供給開始温度と等しいこと、熱分解性樹脂の仕込量と反応生成物炭素源量とが対応することなどにより、反応が高度に制御できることなどが主要な要因として考えられる。

【0031】

【発明の効果】

熱分解性樹脂を原料として使用する本発明によれば、下記のような顕著な効果が達成される。

(a)不純物の生成量が少ないアモルファス状のナノスケールカーボン繊維あるいはこれを含む炭素材料が高収率で製造できるので、所望のナノスケールカーボン繊維の精製・取得が容易である。

(b)アモルファス状のナノスケールカーボン繊維は、黒鉛化したいわゆるCNTから理論的に予測される電子的物性および化学的特性を上回る優れた特性を発揮する。

(c)この様なアモルファスナノスケールカーボン繊維は、中空直線状であり、基板上にも薄膜化することができるので、電子デバイス用材料として極めて有用である。

(d)この様なアモルファス状のナノスケールカーボン繊維あるいはこれを含む炭

素材料は、高弾性材料、高強度材料、耐摩耗性材料、水素吸蔵材料、電子線放出用エミッター、高指向性X線源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、その他の電子素子用材料などとして有用である。

【0032】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例 1

60 μm \times 10mm \times 10mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(500 μm 以下)10mgを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、650℃で10分間真空焼成した。

【0033】

その結果、PTFEフィルム表面には、アモルファスナノスケールカーボン繊維が形成された。

実施例 2

60 μm \times 10mm \times 10mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(粒径500 μm 以下)10mgを均一に振りかけた後、プラズマ励起した。使用した装置の概要を図1に示す。また、プラズマ励起の条件は、以下の通りであった。

【0034】

雰囲気 : Ar

内圧 : 0.01torr

投入電力 : 300W

RF周波数 : 13.56MHz

PTFEフィルム表面には、アモルファスナノスケールカーボン繊維が形成されたことがSEMにより確認された。

実施例 3

60 μm \times 10mm \times 10mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(粒径500 μm 以下)10mgを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、0.1Paに減圧して、レーザー照射した。

【0035】

レーザー照射条件は、以下の通りであった。

【0036】

雰囲気 : He
 内圧 : 500torr
 温度 : 800℃
 投入レーザー波長 : 248nm
 投入レーザーパワー密度 : 17mJ/pulse/cm²
 投入レーザー繰り返し数 : 1Hz
 投入レーザー照射時間 : 30分

PTFEフィルム表面には、アモルファスナノスケールカーボン繊維が形成されたことがSEMにより確認された。

実施例 4～8

真空条件と温度とを変える以外は実施例 1 と同様にして、PTFEフィルム表面にアモルファスナノスケールカーボン繊維を形成させた。

【0037】

【表 1】

| | 触媒 | | 雰囲気 | | 温度 (℃) |
|-------|-------------------|-------|-----|--------|-----------|
| | 種類 | 量(mg) | 種 | 圧力(Pa) | |
| 実施例 4 | FeCl ₂ | 10 | 真 空 | 3 | 650 |
| 実施例 5 | FeCl ₂ | 10 | He | 65800 | 800 |
| 実施例 6 | MgCl ₂ | 10 | 真 空 | 3 | 800 |
| 実施例 7 | FeCl ₂ | 10 | Ar | 750 | 700 |
| 実施例 8 | FeCl ₂ | 10 | 窒 素 | 750 | 700 |

【0038】

実施例 9

厚さ60μmのPTFEフィルム1gに対し、無水塩化マグネシウム6水和物粉末(粒径500μm以下)0.6gと無水塩化リチウム粉末0.3gとを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900℃で30分間真空焼成した。

【0039】

その結果、PTFEフィルム表面に、直径10～60nm、長さ50～60 μ mのアモルファスナノスケールカーボン繊維が形成されたことが、SEMにより確認された。

実施例 10

ポリビニルアルコール粉末10gと FeCl_2 10mgとを混合し、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900℃で30分間真空焼成した。

【0040】

その結果、直径10～60nm、長さ5～10 μ mのアモルファスナノスケールカーボン繊維が形成されたことが、SEMにより確認された。

実施例 11

ポリエチレン粉末10gと FeCl_2 10mgとを混合し、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900℃で30分間真空焼成した。

【0041】

その結果、直径10～60nm、長さ5～10 μ mのアモルファスナノスケールカーボン繊維が形成されたことが、SEMにより確認された。

実施例 12

ポリイミド粉末10gと FeCl_2 10mgとを混合し、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900℃で30分間真空焼成した。

【0042】

その結果、直径10～60nm、長さ5～10 μ mのアモルファスナノスケールカーボン繊維が形成されたことが、SEMにより確認された。

実施例 13

ポリアクリロニトリル粉末10gと FeCl_2 10mgとを混合し、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900℃で30分間真空焼成した。

【0043】

その結果、直径10～60nm、長さ5～10 μ mのアモルファスナノスケールカーボン繊維が形成されたことが、SEMにより確認された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 直線状で形状の安定したナノスケールオーダーのアモルファスカーボン繊維を高純度かつ高収率で、さらに高い量産性で工業的に製造しうる新しい方法を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 金属粉および／または金属塩からなる触媒の存在下に、分解温度が400～900℃である熱分解性樹脂を励起処理することを特徴とするアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはナノカーボン繊維を含む炭素材料の製造方法、およびカーボン含有量が90重量%以上であり、カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1～1000nmであるアモルファスナノスケールカーボン繊維あるいはアモルファスナノカーボン繊維を含む炭素材料。

【選択図】 なし

特平 11-159178

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000284]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月 8日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
| 氏 名 | 大阪瓦斯株式会社 |